

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 4 日
Date of Application:

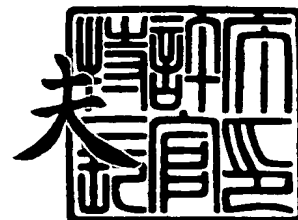
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 5 9 5 1 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 5 9 5 1 6]

出 願 人 株式会社日本触媒
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 31433

【提出日】 平成15年 6月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 43/20
C07C 43/21

【発明の名称】 フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する
芳香族エーテル類の製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 長野 英明

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 北島 光弘

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 山口 博子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 久保 貴文

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 平野 喜章

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710864

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類を製造する方法であって、

原料芳香族エーテル類を、溶解度パラメーターが 7.5～12.5 の溶媒を用いて晶析精製する工程を備えることを特徴とするフェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類の製造方法。

【請求項 2】 上記晶析精製工程に先立って、上記原料芳香族エーテル類中に存在する該芳香族エーテル類の合成触媒を、前記晶析精製工程に供する原料芳香族エーテル類に対して、1 質量%以下に除去する工程を備える請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 上記晶析精製に用いる晶析溶液を 40℃/時間以下の速度で冷却して晶析精製を行う請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類を高純度に安定して収率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

o-ヒドロキシアルコキシフェノール類などの、フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類は、分子内に有するフェノール性水酸基とアルコール性水酸基の特性を利用して多くの分野に適用されているが、かかる芳香族エーテル類を合成するに当たっては、種々の合成法が提案されている。

【0003】

例えば特許文献 1 には、ジヒドロキシベンゼンとエチレンカーボネートとを、

脱炭酸触媒である炭酸アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、または水酸化アルカリ土類金属の存在下で反応させて、ジヒドロキシベンゼンのモノおよびビス（ヒドロキシエチル）エーテルを合成する方法が開示されている。

【0004】

また、特許文献2には、カテコールなどの多価フェノール類と、エチレングリコールなどのアルコール類とを、気相中で、三価の希土類金属のオルト燐酸塩を触媒として反応させ、カテコールのモノ（ヒドロキシアルキル）エーテルなどの芳香族エーテル類を合成する方法が開示されている。

【0005】

さらに、特許文献3には、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノンといった2価フェノールと、エチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを、アルカリ性環境下で反応させて、フェニルヒドロキシアルキルエーテルを合成する方法が、特許文献4には、触媒に鉄や塩化鉄、硫酸鉄などを用いて、カテコールとエチレンオキサイドから、カテコールのモノ（ヒドロキシアルキル）エーテルを合成する方法が開示されている。

【0006】

この他、エタノール中でレゾルシンのモノナトリウム塩に、還流下でエチレンクロロヒドリンを滴下する方法（非特許文献1）や、レゾルシンあるいはレゾルシンのモノアルキル塩と、エチレンクロロヒドリンとを、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの存在下で反応させる方法（特許文献5）などが提案されている。

【0007】

【特許文献1】

特開平2-96545号公報

【特許文献2】

特開平6-228038号公報

【特許文献3】

特公昭51-4977号公報

【特許文献4】

英国特許第 1089704 号明細書

【特許文献 5】

米国特許第 205115 号明細書

【非特許文献 1】

「Journal of the American Chemical Society」、(米国)、1932 年、54 巻、1195-1196 頁
【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上述の各種製法で得られる芳香族エーテル類は、通常、精製を行う必要があり、その方法としては、特許文献 1 や特許文献 2 に開示されているように、蒸留法が一般的である。しかしながら、例えば特許文献 1 に記載のジヒドロキシベンゼンのモノ(ヒドロキシエチル)エーテルの場合、7~9 mmHg で 162~164℃ といった高真空度且つ高温の条件で蒸留する必要があり、下記の問題を抱えている。

【0009】

ジヒドロキシベンゼンのモノ(ヒドロキシエチル)エーテルの如き芳香族エーテル類中に残存する未反応の多価フェノール類(ジヒドロキシベンゼンなど)は、高温で酸化され易く、容易にキノン類(ベンゾキノン類など)に変化する。酸化されたキノン類は有色物質であり且つ昇華性を有しており、蒸留精製によっても除去することが困難であるため、精製物の着色の一因となっている。

【0010】

また、上述の芳香族エーテル類は常温で固体であるため、蒸留精製時においては、該芳香族エーテル類を液体状態に保つために蒸留装置の各部位を常に保温する必要があり、膨大なエネルギーを必要とする。

【0011】

本発明は、上記事情の下でなされたものであり、その目的は、精製工程におけるエネルギー消費を抑えると共に、精製物の着色を抑制して、純度の高い芳香族エーテル類を効率よく安定して製造する方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成し得た本発明は、フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類（以下、単に「芳香族エーテル類」という場合がある）を製造する方法であって、原料芳香族エーテル類を、溶解度パラメーターが 7.5～12.5 の溶媒を用いて晶析精製する工程を備えるところに要旨が存在する。本発明でいう原料芳香族エーテル類は、目的化合物であるフェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類の他、例えば、該芳香族エーテル類の未反応原料化合物や、フェノール性水酸基を有しない芳香族エーテル類といった副生物などの不純物が含まれているものであり、本発明法は、こうした不純物を効率よく除去して、純度の高い前記目的化合物を得るためのものである。

【0013】

なお、本発明法では、上記晶析精製工程に先立って、上記原料芳香族エーテル類中に存在する該芳香族エーテル類の合成触媒を、前記晶析精製工程に供する原料芳香族エーテル類に対して、1質量%以下に除去する工程を備えることが推奨される。

【0014】

本発明法によって上記芳香族エーテル類を製造する場合には、上記晶析精製に用いる晶析溶液を 40℃/時間以下の速度で冷却して晶析精製することが推奨される。

【0015】**【発明の実施の形態】**

本発明者等は、芳香族エーテル類製造の際の精製工程において、原料芳香族エーテル類を高温下に置く必要のある従来の蒸留法ではなく、晶析法を採用することとし、該晶析の際に用いる溶媒として、溶解度パラメーターが 7.5～12.5 のものを採用すれば、芳香族エーテル類の再結晶・回収が高純度且つ効率的に実施可能であることを見出し、本発明を完成させた。以下、本発明法を詳細に説明する。

【0016】

上記芳香族エーテル類は、多価フェノール類や多価フェノール類のアルキル塩などと、オキシラン化合物、アルキレンカーボネート、アルキレンクロルヒドリンなどの化合物とから合成されるものである。上記多価フェノール類とは、分子内にフェノール性水酸基を2以上含有する芳香族化合物を意味する。芳香族化合物とは、芳香環を有する化合物であり、芳香環には、シクロペンタジエン環などの非ベンゼン系芳香環；ベンゼン環；ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環などの縮合芳香環；これら非ベンゼン系芳香環、芳香環あるいは縮合芳香環の1以上の炭素原子が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子に置き換えられている複素芳香環（ピロール環、ピリジン環、チオフェン環、フラン環など）；などが含まれる。

【0017】

上記多価フェノール類の具体例としては、カテコール類（カテコール、プロトカテキユ酸、クロルアセチルピロカテキン、アドレナロン、アドレナリン、アポモルフィン、ウルシオール、チロン、フェニルフルオロンなど）、レゾルシノール類（レゾルシノール、オルシン、ヘキシルレゾルシンなど）、ハイドロキノン類（2, 3, 5-トリメチルハイドロキノン、2-*t*-ブチルハイドロキノン、ホモゲンチジン酸エステルなど）などの2価フェノール；ピロガロール類（ピロガロール、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸ラウリル、没食子酸エステル、プルプロガリンなど）、フロログルシン類（フロログルシンなど）、オキシハイドロキノン類（オキシハイドロキノンなど）などの3価フェノール；ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、3, 9-ビス（1, 1-ジメチル-2（ β -（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ）エチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ（5, 5）ウンデカン、アルミノン、アトラノリン、エリトリン、カテキン、エピカテキン、イソカルタミン、クルクミン、コクラウリン、シアニ

ジン、シリングジン、スチルベストロール、タンニン酸エステル、ビスフェノールA、フェノールレッド、フロリジン、ヘキセストロール、ヘマトキシリン、ペラルゴニジン、モリン、レカノール酸などのビスフェノール類；1, 4-ジヒドロキシナフタレン、カルボニルJ酸、(R)-1, 1'-ビ-2-ナフトール、(S)-1, 1'-ビ-2-ナフトール、エリオクロムブラックT、 α -ビナフトール、 β -ビナフトール、 γ -ビナフトールなどのヒドロキシナフタレン類；1, 4-ジヒドロキシアントラキノン、ロイコ-1, 4-ジアミノアントラキノン、ロイコ-1, 4-ジヒドロキシアントラキノン、アントラヒドロキノン、アリザリン、アリザリンS、エモジン、キニザリン、ケルメス酸エステル、酸性アントラキノン染料（アリザリンサフィロールBなど）、プルプリン、プルプロキサンチンなどのヒドロキシアントラセン類またはヒドロキシアントラキノン類；シトラジン酸；1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル）ブタン；1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-t-ヒドロキシベンジル）ベンゼン；アトロメンチン；アントラキノン染料（建て染め紫）；ウスニン酸；デヒドロウルシオール；エキノクロム；オルセリン酸エステル；カルタミン；酸性媒染染料（ダイヤモンドブラックF、クロムファストネビーブルB、パラチンファストブルーなど）；ジヒドロフェニルアラニンエステル；ジロホール酸エステル；デスフィニジン；ビタミンP；スルオレセイン；ポリボル酸；ポリフェノール類、ノボラック樹脂、レゾール樹脂などの高分子多価フェノール類；などが挙げられる。

【0018】

上記多価フェノール類の中でもカテコール類、レゾルシノール類、ハイドロキノン類などの2価フェノールが推奨され、例えばカテコール類が好ましく、カテコールが特に好ましい。

【0019】

また、オキシラン化合物とは、分子内に1以上のエポキシ環（三員環エーテル）を有する化合物を意味する。オキシラン化合物の具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、2, 3-ブチレンオキサイド、ペンチレンオキサイドなどの脂肪族アルキレンオキサイド；スチレ

ンオキサイドなどの芳香族アルキレンオキサイド；シクロヘキセンオキサイド；エピクロルヒドリン；などが挙げられる。これらのオキシラン化合物は、1種単独で使用しても良く、2種以上を併用してもよい。上記のオキシラン化合物の中でも、脂肪族アルキレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドが特に好ましい。

【0020】

上記芳香族エーテル類の合成法については、特に限定されない。例えば、上述の各種合成法、すなわち、ジヒドロキシベンゼンとエチレンカーボネートとを、脱炭酸触媒である炭酸アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、または水酸化アルカリ土類金属の存在下で反応させる方法（上記特許文献1）；カテコールなどの多価フェノール類と、エチレングリコールなどのアルコール類とを、気相中で、三価の希土類金属のオルト燐酸塩を触媒として反応させる方法（上記特許文献2）；カテコール、レゾルシン、ハイドロキノンといった2価フェノールと、エチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイド（オキシラン化合物）を、アルカリ性環境下で反応させる方法（上記特許文献3）；触媒に鉄や塩化鉄、硫酸鉄などを用いて、カテコールとエチレンオキサイドを反応させる方法（上記特許文献4）；エタノール中でレゾルシンのモノナトリウム塩に、還流下でエチレンクロルヒドリンを滴下する方法（上記非特許文献1）；レゾルシンあるいはレゾルシンのモノアルキル塩と、エチレンクロルヒドリンとを、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの存在下で反応させる方法（上記特許文献5）；その他、多価フェノール類とオキシラン化合物とを、4級アンモニウム塩および／または4級ホスホニウム塩などの触媒（高分子化合物のものを含む）を用いて反応させる方法；などの合成法から、使用する出発物質の種類に応じて好適な方法を適宜選択すればよい。

【0021】

本発明法では、晶析精製の際の溶媒（晶析溶媒）として、溶解度パラメーターが7.5以上12.5以下のものを使用する。このような溶解度パラメーターを有する溶媒を用いれば、例えば、原料芳香族エーテル類溶液の状態を僅かに変化させるだけで、芳香族エーテル類の結晶が良好に析出するように該溶液を調製す

ることが容易である。

【0022】

晶析溶媒の溶解度パラメーターが上記下限値を下回る場合には、晶析溶媒への芳香族エーテル類の溶解度が小さいために、晶析が困難または実質上不可能となる。好ましい下限値は8.0、より好ましい下限値は8.5である。他方、晶析溶媒の溶解度パラメーターが上記上限値を超えると、晶析溶媒への芳香族エーテル類の溶解度が大きいことから、結晶を析出させるために必要となる晶析溶液の状態変化の程度を大きくする必要があり、晶析効率が低下する傾向にある。好ましい上限値は11.0、より好ましい上限値は10.0、さらに好ましい上限値は9.5である。

【0023】

なお、本発明でいう「溶解度パラメーター」(δ)とは、液体間の混合性の尺度を表す指標で、正則溶液理論における凝集エネルギー密度の平方根であり、下記式(2)で表される。

【0024】

$$\delta = (\Delta E^V / V)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、Vは溶媒のモル容積(cm^3/mol)を表し、 ΔE^V は25℃における溶媒の蒸発熱(cal/mol)を表す。

【0025】

上記溶媒は、溶解度パラメーターが上記範囲内にあるものであれば特に限定されないが、例えば、シクロヘキサン($\delta=8.2$)、酢酸ブチル($\delta=8.5$)、o-キシレン($\delta=8.8$)、p-キシレン($\delta=8.8$)、トルエン($\delta=8.9$)、テトラヒドロフラン($\delta=9.1$)、酢酸エチル($\delta=9.1$)、ベンゼン($\delta=9.2$)、メチルエチルケトン($\delta=9.3$)、ジクロロメタン($\delta=9.7$)、1,2-ジクロロエタン($\delta=9.8$)、シクロヘキサノン($\delta=9.9$)、アセトン($\delta=9.9$)、1,4-ジオキサン($\delta=10.0$)、ピリジン($\delta=10.7$)、エチレングリコールモノメチルエーテル($\delta=11.4$)、1-ブタノール($\delta=11.4$)、2-プロパノール($\delta=11.5$)、アセトニトリル($\delta=11.9$)、ジメチルスルホキシド($\delta=12.0$)、

ジメチルホルムアミド ($\delta = 12.1$) などが例示できる。このような溶媒の溶解度パラメーターは、例えば「A. F. M. Burton, Chemical Reviews, 1975, Vol. 75, No. 6, p 731-753」に開示されている。上記の溶媒の中でも、晶析精製による精製効果をより向上させ得る点で、酢酸ブチル、キシレン (o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、およびこれら 2 以上の混合キシレン)、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトンが特に好適である。

【0026】

本発明法では、これら例示の溶媒を 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。2 種以上の溶媒を混合する場合の組成は、混合する各溶媒の溶解度パラメーターにもよるが、溶解度パラメーターが 7.5 以上 12.5 以下の溶媒量が、混合溶媒中に 20 質量%以上、より好ましくは 40 質量%以上、さらに好ましくは 60 質量%以上とすることが推奨される。なお、この場合、混合溶媒の溶解度パラメーター δ_{mix} が 7.5 以上 12.5 以下 (好ましくは 8.0 以上、より好ましくは 8.5 以上であって、好ましくは 11.0 以下、より好ましくは 10.0 以下、さらに好ましくは 9.5 以下) となるように調整する。混合溶媒の溶解度パラメーター δ_{mix} は、下記式 (2) により計算できる。

$$\delta_{mix} = \frac{(x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2 + \cdots + x_n V_n \delta_n)}{(x_1 V_1 + x_2 V_2 + \cdots + x_n V_n)} \quad (2)$$

ここで、 n は混合する溶媒の種類を表し、 x , V , δ は、各溶媒のモル分率、モル容積、溶解度パラメーターを表す。

【0027】

晶析精製を実施する際の溶液の調製に用いる原料芳香族エーテル類としては、芳香族エーテル類の合成後、合成に用いた溶媒に芳香族エーテル類が溶解した所謂反応溶液をそのまま使用してもよく、該反応溶液から原料芳香族エーテル類を晶析などして取り出して用いてもよい。

【0028】

また、上記反応溶液に用いている溶媒の溶解度パラメーターが 7.5 以上 12.5 以下の場合には、該反応溶液から直接晶析精製を実施してもよく、さらに溶

解度パラメーターが7.5以上12.5以下の溶媒を投入したり、蒸留などにより溶媒の一部を除去したりすることで、溶液濃度を調節してから実施してもよい。他方、反応溶液に用いている溶媒の溶解度パラメーターが7.5未満あるいは12.5超の場合には、溶解度パラメーターが7.5以上12.5以下の範囲となるように他の溶媒を添加混合するか、または溶解度パラメーターが7.5以上12.5以下の溶媒で反応溶媒を置換して晶析精製を行ってもよい。

【0029】

なお、晶析精製に供する原料芳香族エーテル類中には、目的化合物である芳香族エーテル類が40質量%以上98質量%以下含まれていることが好ましい。上記下限値を下回ると、目的化合物である芳香族エーテル類の精製収率が低下する傾向にある。より好ましい下限値は50質量%、さらに好ましい下限値は60質量%である。他方、上記上限値を超えると、目的化合物である芳香族エーテル類の精製の効果が低下する傾向にある。より好ましい上限値は95質量%、さらに好ましい上限値は90質量%である。また、晶析精製に先立って、原料芳香族エーテル類中の芳香族エーテル類量が上記範囲内になるように、他の精製を行ってもよい。他の精製としては、濃縮、蒸留、洗浄など、公知の各種方法が挙げられる。

【0030】

さらに、晶析精製に先立って、反応に使用した触媒を原料芳香族エーテル類から除去しておくことも望ましい。触媒の種類によっては、晶析精製を行った際に、該触媒が目的化合物に含有される場合があるからである。触媒の除去方法としては、吸着、ろ過、濃縮、蒸留、洗浄などの公知の方法の中から、使用した触媒の種類に応じて好適な方法を適宜選択すればよい。なお、触媒の残存量の目安としては、原料芳香族エーテル類中、1質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下である。

【0031】

以下、上記芳香族エーテル類のうち、ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類を例に取り、好適な晶析条件を説明する。他の芳香族エーテル類の場合には、夫々の特性に応じて各条件を変更して実施すればよい。例え

ば、晶析溶液の濃度や晶析温度を決定する場合には、使用する芳香族エーテル類と溶媒について、溶解度曲線（温度と芳香族エーテル類の溶解度との関係を示す曲線）を求め、該溶解度曲線に基づいて容易に決定することができる。

【0032】

ここで、ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類とは、ジヒドロキシベンゼン類の有するフェノール性水酸基の一つが、ヒドロキシエトキシ基に変換された構造を有する物質である。ジヒドロキシベンゼン類には、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、およびこれらのベンゼン環上の1以上の水素原子が炭化水素残基（アルキル基など）、ハロゲン原子などで置換された置換体が含まれる。

【0033】

晶析溶液の濃度は、溶液全量に対し、原料ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類が0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上であることが推奨される。上記下限値を下回ると、生産性〔精製ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類の収量〕が低く、多量の溶媒を回収する必要があるため、コストの上昇を招くことになり好ましくない。

【0034】

他方、上記晶析溶液の濃度の上限値は40質量%、より好ましくは30質量%、さらに好ましくは20質量%であることが望ましい。上記上限値を超えると、結晶析出時の固-液攪拌が困難となり、工業的实施において支障をきたすおそれがある。また、後述するように、晶析は、晶析溶液を攪拌しつつ実施することが好ましいが、ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類濃度が上記範囲を超えると、ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類の結晶が析出した後の固-液攪拌が困難となり、良好なスラリーが得られず、精製が不十分となったり、結晶の取り出しが難しくなる傾向にある。

【0035】

晶析に先立って、晶析溶液を調製後加温し、不溶分が存在する場合には、これを除去するための分離操作を行うことも好ましい。分離方法としては、減圧濾過

、加圧濾過などの濾過；遠心分離；など、公知の各種方法を採用することができる。濾過の場合に用いる濾布やフィルターは特に限定されず、不溶分の除去が可能な開度のものを選択すればよい。

【0036】

晶析の際の好適温度は、使用する晶析溶媒によって変動するが、通常、 -50°C 以上、晶析溶媒の沸点以下の温度とする。ここでいう晶析の際の温度とは、晶析の開始から終了までの温度を意味している。例えば、晶析方法として、晶析溶液を加温し、その後冷却して結晶を析出させる方法が取り得る（後述する）が、この場合でも、晶析溶液の加温温度および、該溶液の冷却が進んで晶析が終了した時点での晶析溶液の温度が上記範囲内であることが推奨される。

【0037】

晶析温度が上記範囲を下回ると、コストの面で不利益が大きく、他方、晶析温度が上記範囲を超えると、使用する溶媒の蒸発が顕著になり、晶析中の溶媒濃度の変化が問題となることがある。より好ましい実施態様としては、沸点が 100°C 以上の溶媒を用いて、 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ の条件で晶析することが挙げられ、このような条件を採用すれば、晶析時の温度制御の面で有利である。

【0038】

ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類は、溶媒によっては常温では溶解し難く、懸濁液（スラリー）となる場合がある。この場合には、上記スラリーを一旦加温して溶液としてから晶析を実施する。加温する際の温度は、上述の晶析温度の好適範囲内で選択すればよい。

【0039】

晶析の際の圧力は、常圧とすることが一般的であるが、例えば低沸点溶媒を使用する場合であれば、加圧条件下で晶析を行うことも好ましい。

【0040】

晶析方法としては、原料ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類を溶媒に完全溶解させて溶液とし、（１）溶液の温度を徐々に低下させる方法；（２）溶媒を徐々に揮発させる方法；（３）該溶液をジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類の貧溶媒に徐々に添加する方法；（

4) 該溶液を徐々に加圧する方法; などが採用できる。このようにジヒドロキシベンゼンのモノ (ヒドロキシエチル) エーテル類の結晶を析出させるために晶析溶液の状態を変化させる際には、晶析を行う系内を攪拌しつつ行うことが好ましい。

【0041】

上記晶析方法の中でも、原料ジヒドロキシベンゼンのモノ (ヒドロキシエチル) エーテル類が溶媒に完全溶解してから、溶液の温度を徐々に低下させる方法が好ましい。この場合、完全溶解させる温度は80~100℃とすることが好ましく、晶析初期の温度がこのような範囲内であれば、その後の冷却が容易である。また、このように加温して得た晶析溶液を冷却する際の速度としては、40℃/時間以下とすることが好ましく、より好ましくは30℃/時間以下、さらに好ましくは20℃/時間以下である。冷却速度が上記上限値を超えると、精製が不十分となったり、ジヒドロキシベンゼンのモノ (ヒドロキシエチル) エーテル類の結晶が細くなり、晶析溶媒から結晶を取り出す際に濾過速度が遅くなる傾向にある。

【0042】

上記のように、晶析溶液の温度を下げるなど、晶析溶液の状態を変化させることでジヒドロキシベンゼンのモノ (ヒドロキシエチル) エーテル類の結晶が析出してくるが、晶析溶液の状態変化の程度が比較的大きくなっても、結晶の析出が良好でない場合には、ジヒドロキシベンゼンのモノ (ヒドロキシエチル) エーテル類の結晶を晶析溶液に投入し、結晶の析出を促すことも好ましい。

【0043】

このような操作によって晶析溶媒中にジヒドロキシベンゼンのモノ (ヒドロキシエチル) エーテル類の結晶が析出するが、晶析前の晶析溶液濃度を上記範囲内としておけば、晶析した結晶を含む晶析溶媒 (スラリー) が粘性ペーストなどとはならず、スラリーの攪拌が困難となることはない。また、スラリーからの結晶の分離も容易に実施できる。

【0044】

結晶が十分に析出した後は、スラリーから結晶を取り出すための分離操作を行

う。分離方法としては、減圧濾過、加圧濾過などの濾過；遠心分離；などの公知の方法が実施可能であり、その際の条件は特に限定されない。濾過に用いる濾布やフィルターも特に限定されず、結晶が十分に濾取可能な開度のものを採用すればよい。

【0045】

結晶を取り出した後は、乾燥機などで乾燥を施し、精製されたジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類を得る。

【0046】

このように本発明法によれば、ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類、すなわち上記芳香族エーテル類中での、精製工程における未反応の多価フェノール類の酸化（キノン類の生成）を抑制できると共に、該キノン類が生成したとしても、該精製工程において、十分に除去できる。よって、精製された芳香族エーテル類は、着色が抑えられた純度の高いものとなる。また、本発明法では、蒸留法を採用していた従来法に比べて、精製工程で必要とするエネルギー量を非常に低減できる。

【0047】

本発明法によって製造される芳香族エーテル類〔好ましくはジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類〕は、分子内にフェノール性水酸基とアルコール性水酸基を有するため、これらの官能基に基づく特性を利用して、様々な用途に適用し得る。例えば、高沸点溶媒（常温で液体のもの）、各種化学品の原料などの用途がある。

【0048】

また、フェノール性水酸基の殺菌作用を利用して、化粧品分野や医薬品分野での用途もあり、例えば、安全性の高い皮膚外用剤として有用である。さらに、集積回路作成用レジスト組成物としての用途もあり、かかる組成物は、良好な解像度、焦点深度、現像性を有し、且つ感度、レジストパターン断面形状および保存安定性に優れるものとなる。さらに自動車の防食用のプライマーコーティングなどに使用されるカチオン性電着塗装組成物への用途もある。この場合、カチオン電着塗装組成物に用いられるポリイソシアネートのキャップ剤として利用される

【0049】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施をすることは、全て本発明の技術的範囲に包含される。本実施例において、「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準である。

【0050】

<合成例> カテコールのモノ（ヒドロキシエチル）エーテルの合成

合成例 1

攪拌機、圧力計、フィード管および金網を装着した液抜き出し管付きの 1000 ml 簡易オートクレープに、カテコール：200.1 部、トルエン（ $\delta = 8.9$ ）：403.1 部、強塩基性イオン交換樹脂「TSA-1200」（触媒、三菱化学社製）：27.4 部を仕込んだ。この系内を窒素置換した後、100℃に昇温した。さらに系内の温度を 100℃に保ちながら、エチレンオキサイド：92 部を 5 時間かけて系内に投入し、投入終了後さらに 100℃で 4 時間熟成させて反応を終了した。得られた反応液を 100℃に保持したまま、金網を装着した液抜き出し管から抜き出して、無色透明の反応液を得た。この反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、未反応のカテコール、カテコールのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル、カテコールのビス（ヒドロキシエチル）エーテル、カテコールのビス（ヒドロキシエトキシエチル）エーテル、カテコールの一方の水酸基がヒドロキシエトキシエトキシ基に、他方の水酸基がヒドロキシエトキシ基に変換されたエーテル [カテコールの（ヒドロキシエトキシエチル）（ヒドロキシエチル）エーテル] が含まれていた。これらの合計量を 100%とした場合の各化合物の含有率を表 1 に示す。

【0051】

合成例 2

攪拌機、圧力計、フィード管および金網を装着した液抜き出し管付きの 1000 ml 簡易オートクレープに、カテコール：200.0 部、エチレングリコール

モノメチルエーテル ($\delta = 11.4$) : 400.0部、強塩基性イオン交換樹脂「TSA-1200」(触媒、三菱化学社製) : 18.4部を仕込んだ。この系内を窒素置換した後、100℃に昇温した。さらに系内の温度を100℃に保ちながら、エチレンオキサイド : 88部を5時間かけて系内に投入し、投入終了後さらに100℃で4時間熟成させて反応を終了した。得られた反応液を100℃に保持したまま、金網を装着した液抜き出し管から抜き出して、無色透明の反応液を得た。この反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果を表1に示す。

【0052】

合成例 3

攪拌機、圧力計、フィード管および金網を装着した液抜き出し管付きの1000ml簡易オートクレーブに、カテコール : 200.0部、エチレングリコールモノメチルエーテル ($\delta = 11.4$) : 400.0部、水酸化カリウム : 2.0部を仕込んだ。この系内を窒素置換した後、100℃に昇温した。さらに系内の温度を100℃に保ちながら、エチレンオキサイド : 92.0部を4時間かけて系内に投入し、投入終了後さらに100℃で3時間熟成させて反応を終了した。得られた反応液を液抜き出し管から抜き出して、反応液を得た。この反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果を表1に示す。

【0053】

実施例 1

合成例1で得た反応液100部を80℃に加温し、濾紙を用いて加圧濾過を行った。得られた濾液中の、反応に用いた触媒の残存量は、溶媒を除く反応生成物全量に対し、0.1%未満であった。この濾液を攪拌機、冷却器および温度計付きの500mlセパラブルフラスコに入れ、トルエン ($\delta = 8.9$) : 110部を追加し、固形分量が20%のスラリーとした。このスラリーをオイルバスで80℃に加温し、スラリー中の結晶を溶解させて溶液とした。

【0054】

その後攪拌機の回転数を200rpmとして攪拌しながら、上記溶液の温度を5℃/時間の速度で80℃から30℃まで冷却した。溶液は全体的に流動性のあるスラリーとなっていた。さらに30℃で1時間保持して晶析を終了した。得ら

れたスラリーをセパラブルフラスコから取り出し、濾過した。なお、スラリーをセパラブルフラスコから取り出す際には、フラスコ壁に付着物も無く、良好に取り出すことができた。濾過後の濾取物を常温のトルエン：20部を用いて洗浄し、その後真空乾燥機を用いて乾燥させて精製物を得た。この精製物をガスクロマトグラフィーで分析した結果を表1に示す。なお、この精製物の収率は、合成例1で得た反応生成物量に対し、82%であった。

【0055】

実施例2

追加するトルエンの量を320部とし、固形分量が10%のスラリーとした他は、実施例1と同様の操作を行い、精製物を得た。この精製物をガスクロマトグラフィーで分析した結果を表1に示す。なお、この精製物の収率は、合成例1で得た反応生成物量に対し、74%であった。

【0056】

実施例3

攪拌機、冷却器、温度計および蒸留器具付きの500mlセパラブルフラスコに、合成例2で得た反応液：200部を仕込み、0.0266MPaの減圧下で110℃まで昇温してエチレングリコールモノメチルエーテル ($\delta = 11.4$)：73部を抜き出した。得られた液を、濾紙を用いて加圧濾過した。得られた濾液中の、反応に用いた触媒の残存量は、反応生成物（溶媒を除く）全量に対し、0.1%未満であった。この濾液を攪拌機、冷却器および温度計付きの500mlセパラブルフラスコに入れ、酢酸ブチル ($\delta = 8.5$)：170部を追加し、固形分量が28%のスラリーとした。このとき、濃縮した反応液中に存在するメトキシエタノールと追加した酢酸ブチルからなる混合溶媒の溶解度パラメーター δ_{mix} を、上記式(2)によって計算したところ、 $\delta_{\text{mix}} = 9.0$ であった。このスラリーをオイルバスで80℃に加温し、スラリー中の結晶を溶解させて溶液とした。

【0057】

その後攪拌機の回転数を200rpmとして攪拌しながら、上記溶液の温度を5℃/時間の速度で80℃から30℃まで冷却した。溶液は全体的に流動性のあ

るスラリーとなっていた。さらに30℃で1時間保持して晶析を終了した。得られたスラリーをセパラブルフラスコから取り出し、濾過した。なお、スラリーをセパラブルフラスコから取り出す際には、フラスコ壁に付着物も無く、良好に取り出すことができた。濾過後の濾取物を常温の酢酸ブチル：40部を用いて洗浄し、その後真空乾燥機を用いて乾燥させて精製物を得た。この精製物をガスクロマトグラフィーで分析した結果を表1に示す。なお、この精製物の収率は、合成例2で得た反応生成物量に対し、76%であった。

【0058】

実施例4

合成例3で得た反応液：200部について、エバポレーターを用い、アスピレーターで減圧すると共に60℃に加温しながらエチレングリコールモノメチルエーテルを留去した。得られた固形分：80部を攪拌機、冷却器および温度計付きの500mlセパラブルフラスコに入れ、トルエン ($\delta = 8.9$) : 320部を加え、固形分濃度が20%のスラリーとした。このスラリーをオイルバスで80℃に加温し、スラリー中の結晶を溶解させて溶液とした。

【0059】

その後攪拌機の回転数を200rpmとして攪拌しながら、上記溶液の温度を5℃/時間の速度で80℃から30℃まで冷却した。溶液を全体的に流動性のあるスラリーとなっていた。さらに30℃で1時間保持して晶析を終了した。得られたスラリーをセパラブルフラスコから取り出し、濾過した。濾過後の濾取物を常温のトルエン：40部を用いて洗浄し、その後真空乾燥機を用いて乾燥させて精製物を得た。この精製物をガスクロマトグラフィーで分析した結果を表1に示す。なお、この精製物の収率は、合成例3で得た反応生成物量に対し、66%であった。

【0060】

比較例1

攪拌機、冷却器および温度計付きの500mlセパラブルフラスコに、合成例2で得た反応液：100部およびエタノール ($\delta = 12.7$) : 110部を入れ、固形分が20%のスラリーとした。このスラリーをオイルバスで80℃に加温

し、スラリー中の結晶を溶解させて溶液とした。その後攪拌機の回転数を 200 rpm として攪拌しながら、上記溶液の温度を 5℃/時間の速度で 80℃から 5℃まで冷却したが、結晶が析出せず、晶析ができなかった。

【0061】

比較例 2

攪拌機、冷却器および温度計付きの 500 ml セパラブルフラスコに、合成例 1 で得た反応液: 100 部および n-ヘキサン ($\delta = 7.3$): 110 部を入れ、固形分が 20% のスラリーとした。このスラリーをオイルバスで 80℃に加熱したが、スラリー中の結晶は溶解しなかった。

【0062】

参考例

攪拌機、冷却器および温度計付きの 500 ml セパラブルフラスコに、合成例 1 で得た反応液: 100 部を入れ、固形分が 42% のスラリーとした。このスラリーをオイルバスで 80℃に加熱し、スラリー中に析出していた結晶を溶解させて溶液とした。その後攪拌機の回転数を 200 rpm として攪拌しながら、上記溶液の温度を 5℃/時間の速度で 80℃から 30℃まで冷却しようとしたが、析出した結晶が塊状となり、安定なスラリーが得られなかった。得られたスラリーを取り出し、濾過した。濾過後の濾取物を常温のトルエン 20 部で洗浄し、その後真空乾燥機を用いて乾燥させて精製物を得た。この精製物をガスクロマトグラフィーで分析した結果を表 1 に示す。なお、この精製物の収率は、合成例 1 で得た反応生成物に対し、85%であった。

【0063】

【表 1】

	晶析溶媒の 溶解度パラメーター	含有率 (%)				
		a	b	c	d	e
合成例 1	—	3.4	80.4	0.9	15.0	0.3
合成例 2	—	3.6	74.1	1.0	21.0	0.3
合成例 3	—	3.2	67.0	1.1	28.3	0.4
実施例 1	8.9	0.1	99.5	0.0	0.4	0.0
実施例 2	8.9	0.0	99.4	0.0	0.6	0.0
実施例 3	9.0	0.1	96.9	0.1	2.9	0.0
実施例 4	8.9	0.1	95.9	0.1	3.9	0.0
参考例	8.9	0.6	95.4	0.2	3.7	0.1

a: カテコール

b: カテコールのモノ(ヒドロキシエチル)エーテル

c: カテコールのモノ(ヒドロキシエトキシエチル)エーテル

d: カテコールのビス(ヒドロキシエチル)エーテル

e: カテコールの(ヒドロキシエトキシエチル)(ヒドロキシエチル)エーテル

【0064】

【発明の効果】

本発明は以上のように構成されており、フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類を製造するに当たり、特定の溶媒を用いて晶析精製する工程を備えることで、着色を抑制しつつ、精製された芳香族エーテル類を効率よく安定して製造することが可能となった。また、本発明法によれば、蒸留法による精製工程を備えた製造方法に比べて、必要とするエネルギー量を大幅に低減できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類を得るに当たり、精製工程におけるエネルギー消費を抑えると共に、精製物の着色を抑制して、純度の高い該芳香族エーテル類を効率よく安定して製造する方法を提供する。

【解決手段】 フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類を製造する方法であって、原料芳香族エーテル類を、溶解度パラメーターが7.5～12.5の溶媒を用いて晶析精製する工程を備えることを特徴とするフェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類の製造方法である。

特願 2003-159516

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004628]

- | | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1991年 6月11日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 |
| 氏 名 | 株式会社日本触媒 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2000年12月 6日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 |
| 氏 名 | 株式会社日本触媒 |